



## AUSLEGESCHRIFT 1 145 135

P 23396 IV c/8k

ANMELDETAG: 19. AUGUST 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 14. MÄRZ 1963

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Modifizieren eines garnartigen Stranges von der Form eines dreidimensionalen, faserartigen, zusammenhängenden, aus einem Stück bestehenden Netzwerkes aus einem faserbildenden Polymeren, welches darin besteht, daß man durch Bestrahlen des garnartigen Stranges mit ionisierender Strahlung in Berührung mit einem organischen Modifizierungsmittel eine chemische Bindung zwischen den beiden Komponenten herbeiführt.

Der als Ausgangsgut verwendete garnartige Strang wird nachstehend als »Plexusfaden« bezeichnet. Der Begriff des »Plexusfadens« ist in Anlehnung an das lateinische »Plexus« zur Kennzeichnung der Raumform des Fadens geprägt worden, ähnlich wie »Plexus« auf dem Gebiete der Medizin zur Kennzeichnung des netzartigen Geflechtes der Nervenstränge usw. dient.

Eine Beschreibung derartiger fadenartiger Gebilde sowie eines Verfahrens zur Herstellung derselben nach der Entspannungsspinnmethode aus den synthetischen fadenbildenden Kondensations- sowie auch Additionspolymeren findet sich in der belgischen Patentschrift 568 524.

Unter einem organischen Modifizierungsmittel ist ein Stoff der Formel  $CX_n$  zu verstehen, worin X Wasserstoff, Halogen, Stickstoff, Stickstoffreste, Sauerstoff, Sauerstoffreste, Schwefel, Schwefelreste bzw. organische Reste bedeutet, die an den CX-Rest über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebunden sind. Ferner braucht das C über eine Doppelbindung nicht mehr als ein S = - oder O = -Atom zu tragen, d. h., es braucht nur ein X-Substituentenpaar durch ein zweiwertiges O- oder S-Atom ersetzt zu sein. Verbindungen, die aliphatische ungesättigte Bestandteile enthalten, werden besonders bevorzugt, da zu ihrer Aufpflanzung eine minimale Strahlungsdosis erforderlich ist.

Beispiele für geeignete ungesättigte Modifizierungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Äthylen, Propylen, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Butadien-1,3, 2,3-Dimethylbutadien-1,3, 2-Chlorbutadien-1,3, Isopren, Cyclopentadien, Chloropren; Säuren, wie Malein-, Croton-, Dichlormaleinsäure, Furancarbonsäure, Acryl-, Methacryl-, Undecylen-, Zimtsäure; Amide, wie Acryl-, Methacryl-, N-Methylolacrylamid, N-Methyl-, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, methyloxyäthyl-, Vinylpyrrolidon, Vinyläthylformamid, Methylenebisacrylamid, N-Allyl-caprolactam; Acrylsäureester, wie Acrylsäuremethylester, -äthylester, -benzylester, -octylester, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylacrylat, Äthylendiacylat, Diallylitaconat, Diäthylmaleat, N,N-Diäthylaminoäthylmethacrylat, Dioxydipyrone;

## Verfahren zum Modifizieren eines garnartigen Stranges

## Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company,  
Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Dr.-Ing. W. Abitz, Patentanwalt,  
München 27, Gaußstr. 6

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 19. August 1958 und 31. Juli 1959

(Nr. 756 047)

Eugene Edward Magat, Spring Valley, Del.,  
und David Tanner, Wilmington, Del. (V. St. A.),  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Nitrile, wie Acrylnitril, Methacrylnitril; Acrylylhalogenide, wie Acrylylchlorid; Vinylalkohole, wie Allylalkohol, Furfurylalkohol, 3-Oxycyclopenten, Dicyclopentenylalkohol, Tropolon; aldehydische Verbindungen, wie Acrolein, Methacrolein, Crotonaldehyd, Furfurol, Acrolein-diäthylacetal; Vinylamine, wie Vinylpyridin, Allylamin, Diallylamin, Vinylethylamin, 3,3-Dimethyl-4-dimethylamino-1-buten, N,N-Diacryltetramethyldiamin, N,N-Diallylmelamin, Diaminooctadien; quaternierte Amine, wie Tetraallyl-ammoniumbromid, Vinyltrimethylammoniumjodid, die quartären Methiodide des Methylen-3-amino-methyl-cyclobutans; Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylsalicylat, Vinylstearat, Allylformiat, Allylacetat, Diallyladipat, Diallylisophthalat; Vinyläther, wie Allylglycidyläther, Vinyl-2-chloräthyläther, Dihydropyran, Methoxy-polyäthylenoxymethacrylat; Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Tetrachloräthylen, Tetrafluoräthylen, 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen, Vinylidenchlorid, Hexachlorpropen, Hexachlorcyclopentadien, p-Chlorstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, Allylbromid, 2-Brom-äthylacrylat, Vinyltetrafluorpropionat, 1,1,7-Trihydro-perfluorheptylacrylat; isocyanatartige Verbindungen, wie Vinylisocyanat, Acrylylisocyanat, Allylisothiocyant; Vinylketone, wie Methylvinylketon, Äthylvinylketon; Cyanide, wie Methacrylylcyanid, Allylisocyanid; Nitroverbindungen, wie 2-Nitropropen, 2-Nitro-1-buten; phosphorhaltige Vinyle,

309 539/402

wie Diäthylvinylphosphat, Diphenylvinylphosphin-  
oxyd, 1-Phenyl-3-phosphacyclopenten-1-oxyd, Diallyl-  
benzolphosphonat, Kaliumvinylphosphonat, Bis-chlor-  
äthylvinylphosphonat; weitere Beispiele sind Alkyl-,  
Aryl-, Aralkylphosphonate, -phosphite und -phos-  
phinate; schwefelhaltige Vinyle, einschließlich Sulfo-  
naten, Sulfonamiden, Sulfonen, Sulfonylhalogeniden;  
Thiocarboxylate, wie Diallylsulfid, Äthylensulfon-  
säure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrol-  
sulfonsäure, 2-Methylpropen-1,3-disulfonsäure, auch  
Salze und Ester der Sulfonsäuren; Epoxyvinyle, wie  
Butadienoxyd, Glycidylmethacrylat.

Mit gutem Erfolg verwendbar sind auch Acetylene,  
wie Phenylacetylen, Acetylen-dicarbonensäure, Propiol-  
säure, Propargylbernsteinsäure, Propargylalkohol,  
2-Methyl-3-butyn-2-ol, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-  
vinyläthylen u. dgl.

Es hat sich gezeigt, daß über die Verbindungen, die  
äthylenartig ungesättigte Bestandteile enthalten, hinaus  
auch Verbindungen erfindungsgemäß aufgepfropft  
werden können, die gewöhnlich als nichtpolymerisier-  
bar gelten. Unter nichtpolymerisierbar sind solche,  
von aliphatischen ungesättigten Bestandteilen freie  
Verbindungen zu verstehen, die bei Erregung durch  
freie Radikale nicht polymerisieren. Es wird ange-  
nommen, daß auf Grund der Wirksamkeit der energie-  
reichen Strahlung zur Bildung freier Radikale gleich-  
zeitig auf den Polymersubstraten und auf den ge-  
sättigten nichtpolymerisierbaren Verbindungen freie  
Radikale gebildet werden, woraus sich die Pfropfung  
ergibt. Die als Modifizierungsmittel bevorzugten  
nichtpolymerisierbaren Verbindungen haben funk-  
tionelle Gruppen, die für die Modifizierung von  
Polymereigenschaften von Wert sind. Beispiele für  
solche Verbindungen sind somit Kohlenwasserstoffe,  
Alkohole, Säuren, Äther, Ketone, Ester, Aldehyde,  
Isocyanate, Sulfonate, Mercaptane, Thioäther, Di-  
sulfide, Nitrile, Stickstoffverbindungen, Amine, Amide  
und Halogenide. Typische Beispiele für geeignete  
Alkohole sind die Alkanole, wie Methanol, Äthanol,  
Lauro, die Polyole, wie Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit,  
Mannit, ihre Teilester u. dgl.

Es sind auch Dialkyläther, wie Dimethyl-, Diäthyl-,  
Äthylmethyl- und die Glykoläther wie auch die oxy-  
alkylierten Äther von Teilestern der Polyole, wie das  
Polyoxyäthylenderivat eines Fettsäure-Teilesters des  
Sorbit, geeignet. Mercaptane und Thioäther, die den  
obigen analog sind, können ebenso wie Disulfide  
ähnlicher Natur verwendet werden. Von den Aminen  
seien die Alkylamine, wie Methylamin, Äthylamin,  
Hexamethyldiamin und Dodecylamin, genannt.  
Die Amide dieser Amine mit Säuren, wie Ameisen-,  
Adipin-, Suberon-, Stearinsäure u. dgl., sind geeignet;  
andererseits stellen oft die Säuren allein für sich  
erwünschte Modifizierungsmittel dar. Beispiele für  
der bevorzugten Gruppe angehörende Halogenide sind  
die Alkylhalogenide, wie Chlormethan, Chloroform,  
Tetrachlorkohlenstoff, Chloräthan, Chloräthylen, Di-  
chlordifluormethan, Dodecafluorheptylalkohol und  
ähnliche Stoffe.

Von den nichtpolymerisierbaren Verbindungen  
werden diejenigen organischen Verbindungen, wie  
z. B. Kettenübertragungsmittel, besonders bevorzugt,  
deren Bindungen sich leicht aufspalten lassen, da mit  
einer gegebenen Strahlungsdosis größere Modifizie-  
rungsmittelmengen aufgepfropft werden.

Nichtpolymerisierbare Modifizierungsmittel mit  
einem geringen Molekulargewicht werden bevorzugt,

wenn das Modifizierungsmittel zur Erzielung einer  
sich über die Masse des Fadenmaterials erstreckenden  
Modifizierung in das Plexusfadensubstrat eindringen  
soll. Es hat sich gezeigt, daß Modifizierungsmittel mit  
funktionellen Gruppen, die auf das Polymere quellend  
wirken, eine besondere Wirksamkeit bei der Ein-  
dringung in das Substrat entfalten.

Wenn ein Oberflächenüberzug gewünscht wird, sind  
polymere Modifizierungsmittel besonders wertvoll, da  
ihre Fähigkeit zur Eindringung in das Substrat be-  
grenzt ist. Es wird angenommen, daß beim Bestrahlen  
dieses Materials der Überzug durch chemische Bin-  
dungen auf das Plexusfadensubstrat gepfropft wird.  
Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt daher einen  
viel dauerhafteren Überzug, als er nach bisher be-  
kannten Verfahren erhältlich ist, bei welchen zur Ver-  
netzung des Überzuges Polymerisationsinitiatoren  
benötigt werden und an der Festhaltung des Über-  
zuges auf dem Polymersubstrat rein physikalische  
Bindungen beteiligt sind. Die polymeren Modifizie-  
rungsmittel eignen sich besonders für das erfindungs-  
gemäße Verfahren, da verhältnismäßig wenig Bin-  
dungen benötigt werden, um jedes große Makro-  
molekül an die Substratoberfläche anzupfropfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur  
waschechten Modifizierung von Plexusfäden ohne  
Zerstörung ihrer faserartigen Struktur. Diese Vorteile  
werden hauptsächlich erzielt, weil die polymeren  
Modifizierungsmittel in einem verhältnismäßig fließ-  
fähigen Zustand (z. B. aus Lösungen) aufgebracht  
werden, so daß jeder Faden individuell überzogen  
wird und große Modifizierungsmittelüberschüsse ver-  
mieden werden. Über große Mengen Modifizierungs-  
mittel binden die Fibrillen des Plexusfadens anein-  
ander und können den Faden für einige Zwecke un-  
geeignet machen; so kann es z. B. sein, daß der  
Plexusfaden nicht mehr in wässrige Lösungen disper-  
gierbar ist. Bevorzugt werden diejenigen polymeren  
Modifizierungsmittel, die in wässrigen Lösungen löslich  
oder dispergierbar sind, wenngleich auch in einigen  
Fällen andere Lösungsmittel verwendet werden können.  
Wasser wird jedoch wegen seiner Billigkeit und Verfüg-  
barkeit bevorzugt. Wasserlösliche Polymere, wie die  
Polyätherglykole, Polypropylenäther, polymeren Alko-  
hole, polymeren Säuren, polymeren Amine, polymeren  
Amide u. dgl., werden daher bevorzugt. Diese Verbin-  
dungen eignen sich z. B. zur Erhöhung der Feuchtig-  
keitszurückhaltung, Verbesserung der antistatischen  
Neigung und Saugfähigkeit der Plexusfadensubstrate,  
die an sich hydrophob sind. Andererseits können hydro-  
phobe polymere Stoffe durch Pfropfung noch stärker  
wasserabweisend gemacht werden, wobei man ge-  
wöhnlich mit einem anderen Lösungsmittel als Wasser  
arbeitet. Beispiele für solche hydrophobe Polymere  
sind Polytetrafluoräthylen, Polyvinylchlorid, polymere  
Ester u. dgl.

Das organische Modifizierungsmittel kann auf den  
Plexusfaden durch Tauchen, Klotzen, Kalaudern,  
Spritzen, Einwirkung einer Dampfkondensation oder  
nach ähnlichen Methoden aufgebracht werden. Es ist  
manchmal erwünscht, vor der Bestrahlung überschüssige  
Flüssigkeit durch Abquetschen zu entfernen. Anderer-  
seits kann man das organische Modifizierungsmittel  
auf den Plexusfaden durch Entspannungsverdampfung  
des Lösungsmittels aufbringen, in welchem es vor der  
Aufbringung gelöst wird.

Es ist erwünscht, das Modifizierungsmittel auf das  
Substrat in einem hochfließfähigen Zustand aufzu-

bringen; so wird eine Aufbringung aus Lösungen bevorzugt, deren Viskosität die gleiche Größenordnung wie diejenige des Wassers hat. Dies ermöglicht ein vollständiges Überziehen jeder Fibrille des Plexusfadens.

Nach der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Modifizierungen in der gesamten Masse des Plexusfadensubstrates erzeugt, da das Modifizierungsmittel, das auf die Oberfläche aufgebracht wird, gewöhnlich diese Oberfläche durchdringt; bei Modifizierungsmitteln, welche keine Durchdringung ergeben, ist die Modifizierung auf die Oberfläche beschränkt. So erstreckt sich, wenn der Plexusfaden mit dem Modifizierungsmittel vor der Erregung der Pfpfopolymerisation durchdrungen wird, die Modifizierung der Struktur zumindest über einen wesentlichen Anteil des Körpers des Endproduktes. Eine verlängerte Kontaktzeit und Bewegung fördern eine stärkere Durchdringung. Manchmal ist es günstig, die zur Durchdringung dienende Tränkung bei erhöhten Temperaturen, bei Überdruck oder in Gegenwart von Quellmitteln, Farbstoffträgern od. dgl. durchzuführen. Erhöhte Temperaturen sollen jedoch vermieden werden, wenn man mit Modifizierungsmitteln, wie starken Säuren, arbeitet, welche zu einem Abbau hydrolyseempfindlicher Polymerer führen können. Zur Erzielung einer wirksamen Durchdringung sind geringere Mengen von Netzmitteln, oberflächenaktiven Verbindungen u. dgl. von Wert.

Wenn das Eindringen der polymerisierbaren Masse auf eine Zone in der Nähe der Substratoberfläche beschränkt werden soll, so kann man dies durch verringerte Kontaktzeit oder niedrigere Behandlungstemperatur erreichen oder Modifizierungsmittel mit längerer Kette verwenden. Man kann andererseits das geformte Substrat dem Modifizierungsmittel nur so lange Zeit aussetzen, wie sie für die gewünschte Eindringung benötigt wird, und dann ein weiteres Eindringen durch Gefrieren, z. B. mit Trockeneis, abbrechen. Die Kombination kann dann im gefrorenen Zustand bestrahlt werden, und die Pfpfopolymerisation erfolgt beim Erwärmen der Kombination.

Neben Wasser als bevorzugtes Lösungsmittel sind aber auch andere Flüssigkeiten für diesen Zweck geeignet, wie Alkohol, Benzol, Toluol, Glykol, hochsiedende Äther u. dgl.; wenn hohe Tränkungs- oder Bestrahlungstemperaturen angewendet werden, ist oft ein nichtflüchtiges Lösungsmittel vorteilhaft.

Als Substrat für die Aufpfropfung des Modifizierungsmittels wird das entspannungsgesponnene Plexusfadengarn bevorzugt. Die Aufpfropfung kann am gereckten wie ungereckten Garn, am Gewebe u. dgl., an einer Faseraufschlammung oder sogar (was allerdings nicht so zweckmäßig ist) am Papier erfolgen.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung, die nur in einigen Fällen zu bevorzugen ist, kann man das Modifizierungsmittel zusammen mit dem Polymeren in dem Spinnlösungsmittel lösen und in dieser Kombination gemeinsam verspinnen. Die Aufpfropfung wird in einer späteren Stufe erregt, indem man die Plexusfäden der Einwirkung ionisierender Strahlung unterwirft.

Bei dieser letztgenannten Ausführungsform ist naturgemäß die Wahl der verwendbaren Modifizierungsmittel begrenzt, da solche Modifizierungsmittel vermieden werden müssen, die bei Spinntemperaturen das Polymere zersetzen, vernetzen oder ausfällen oder selbst einer Homopolymerisation oder Zersetzung

unterliegen. Flüchtige Modifizierungsmittel können während des Spinnens mit dem Lösungsmittel der Entspannungsverdampfung unterliegen oder derart unverträglich mit dem Polymeren sein, daß keine Fäden gebildet werden. Bei Polymer-Modifizierungsmittel-Kombinationen, bei denen diese Schwierigkeiten nicht auftreten, führt diese Ausführungsform oft zu guten Produkten, insbesondere, wenn eine Modifizierung der Fadenmasse erwünscht ist und das Modifizierungsmittel die festen Plexusfäden nicht durchdringt. Es sei jedoch erwähnt, daß ein Hauptvorteil der Aufpfropfung auf vorgeformte Plexusfadensubstrate die große Gewichtszunahme je Strahlungseinheit ist; bei der vorstehenden Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geht dieser Vorteil weitgehend verloren.

Unter ionisierender Strahlung ist eine Strahlung genügender Energie zu verstehen, damit unter Bildung eines Ionenpaares ein Elektron aus einem Gasatom entfernt wird; hierzu ist je gebildetes Ionenpaar eine Energie von etwa 32 eV erforderlich. Diese Strahlung hat eine genügende Energie, um chemische Bindungen nichtselektiv aufzuspalten; so ist, als runde Zahlenangabe, eine Strahlung mit einer Energie von 50 eV und darüber für die erfindungsgemäßen Zwecke wirksam. Die ionisierende Strahlung für die erfindungsgemäßen Zwecke gehört im allgemeinen zwei Gruppen an; der energiereichen Teilchenstrahlung oder der ionisierenden elektromagnetischen Strahlung. Der von diesen beiden Strahlungsarten erzeugte Effekt ist ähnlich, und die wesentliche Erfordernis besteht darin, daß die einfallenden Teilchen oder Photonen eine genügende Energie haben, um chemische Bindungen aufzuspalten und freie Radikale zu erzeugen.

Die für die erfindungsgemäßen Zwecke bevorzugte Strahlung ist eine energiereiche ionisierende Strahlung und hat ein Energieäquivalent von mindestens 0,1 MeV. Energiereichere Strahlen sind noch wirksamer; es ist mit Ausnahme der Beschränkungen, die sich aus den verfügbaren Apparaturen ergeben, keine obere Grenze bekannt.

Zur Bestimmung der optimalen Bestrahlungsdosis für irgendeine gegebene Kombination muß die Natur des organischen Modifizierungsmittels und die Natur des Substrates berücksichtigt werden. Zum Beispiel scheint bei Vinylmonomeren, die sich leicht pfpfopfen lassen, und Polymersubstraten, die leicht durch ionisierende Strahlung aktiviert werden, der größere Teil der Mindestbestrahlungsdosis dafür notwendig zu sein, um den Inhibitor (einschließlich Sauerstoff) zu verbrauchen, der sich in dem Vinylmonomeren befindet kann. Hiernach ergibt eine verhältnismäßig geringe zusätzliche Dosis genügend Radikale, um die Pfpfopolymerisation zu erregen. Bei leicht pfpfopfbaren Kombinationen dieser Art wird eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit erhalten. So kann man den Grad der bestrahlungsinduzierten Pfpfopolymerisation erhöhen, indem man die Strahlungsdosis erhöht und bzw. oder die Einwirkungszeit nach der Bestrahlung verlängert. Wenn man z.B. einen mit Acrylsäurelösung getränkten Plexusfaden mit einer Dosis von 0,06 Mrad bestrahlt und die bestrahlte Probe mit der Acrylsäurelösung 1 Stunde bei Raumtemperatur in Kontakt beläßt, wird eine große Säuremenge aufgepfropft. Im Gegensatz dazu wird mit der gleichen Dosis bei sofortiger Trennung der Monomeren von der Probe nach der Bestrahlung (z. B. durch Extrahieren mit Wasser) nur ein Drittel der Acrylsäuremenge gepfropft. Für polymerisierbare Vinylverbindungen und leicht pfpfopfbare

Polymersubstrate ist daher eine sehr geringe Dosis erforderlich; so führt eine Minimaldosis von 5000 rad (0,005 Mrad) zu einer wesentlichen Pfropfung.

Wenn ungesättigte, nicht homopolymerisierbare Verbindungen (z. B. Maleinsäure) als Modifizierungsmittel in Kombination mit leicht pfropfbaren Substraten verwendet werden, sind Dosen von 0,1 Mrad erforderlich, um eine beträchtliche Pfropfung zu erregen. Wenn man mit nichtpolymerisierbaren organischen Verbindungen oder gesättigten polymeren Modifizierungsmitteln arbeitet, soll eine Minimaldosis von 1 Mrad angewendet werden. Eine Strahlungsdosis, die unter dem angegebenen Minimum liegt, vermag die vorteilhaften Pfropfgrade nicht innerhalb wirklich praktisch brauchbarer Zeitspannen zu erregen. Dies beruht darauf, daß die Lebenszeit freier Radikale, die durch die Bestrahlung erzeugt werden, von einem Ausgleich zwischen konkurrierenden (d. h. nichtpfropfenden) Reaktionen und Reaktionen abhängt, welche die Pfropfung ergeben. Bei vollständig inhibitor- und sauerstofffreien Systemen oder bei Unterstützung der Bestrahlungserregung der Pfropfung mit einem chemischen Initiator kann man auch mit noch geringeren Dosen arbeiten.

Die angegebenen Mindestdosen sind wirksam, aber man kann auch mit höheren Dosierungen arbeiten, die gewöhnlich sehr günstig sind. Derart hohe Dosierungen, daß ein wesentlicher Abbau des geformten Substrates auftritt, müssen vermieden werden. Hohe Dosierungen führen bei einigen Polymeren zur Vernetzung, was manchmal unerwünscht sein kann. Im allgemeinen kann man Plexusfäden, die aus Polyacrylnitril, Polyhexamethylenadipamid, Polyäthylenterephthalat und Polyäthylenglykol gebildet wurden, bis zu einer derart hohen Dosierung wie 100 Mrad bestrahlen. Vorzugsweise jedoch soll die diesen Substraten zugeführte Dosis etwa 50 Mrad nicht überschreiten. Polyvinylhalogenidsubstrate sollen im allgemeinen keinen stärkeren Dosen als 25 Mrad ausgesetzt werden.

Es besteht ein Unterschied zwischen der verfügbaren Strahlung und der tatsächlichen Strahlungsdosis. Der in vielen Beispielen verwendete 2-Mev-Elektronen-Beschleuniger nach van de Graaf ergibt, wenn er in der beschriebenen Weise betrieben wird, eine Bestrahlung mit 12,5 Wsec je Quadratzentimeter Substrat je Durchgang. Bei dünnen Substraten aus organischem Polymerem (d. h. Substraten mit einer Dicke von einigen Millimetern oder weniger) beträgt die Dosis (absorbierte Energie) etwa 1 Mrad. Da ein großer Teil der Energie des einfallenden Strahls nicht absorbiert wird, kann man mehrere Proben (Gewebeproben u. dgl.) gleichzeitig bestrahlen, wobei jede eine Dosis von 1 Mrad aufnimmt. Dickere Substrate können im wesentlichen die gesamte Energie der einfallenden Strahlung aufnehmen, aber es kann sein, daß die in den weiter von der Elektronenquelle entfernten Schichten absorbierte Dosis nicht genügt, um eine brauchbare Zahl von Stellen freier Radikale zu bilden.

Sobald einmal freie Radikale auf den Kohlenstoffatomen der Polymerkette in Gegenwart eines Vinylmonomeren erzeugt werden, wird eine Vinylpolymerisation erregt, wobei von den Erregungsstellen aus Polyvinylketten wachsen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Lebenszeit freier Radikale um ein Vielfaches größer als bei Vinylpolymerisationen ist, die in Lösung oder Emulsion durchgeführt werden. Aus diesem Grunde ist bei einer gegebenen Strahlungsdosis die Ausbeute an auf das geformte Substrat aufgefropftem Poly-

merem viel größer, als wenn beispielsweise das Substratpolymere in dem Vinylmonomeren gelöst und die Lösung bestrahlt würde.

Das mittlere Molekulargewicht der aufgefropften Polymerketten (bei gegebener konstanter Gewichtszunahme) kann mittels der Strahlungsdosierung gelenkt werden. Die Einstellung kann auch durch Lenkung der Kettenübertragung auf das Substratpolymere, z. B. durch Veränderung der Aufpfropftemperaturen, oder Modifizierung des Substratpolymeren durch Einverleibung von Mischpolymerkomponenten erfolgen, die stärker (oder weniger) für die Kettenübertragung empfänglich sind. In ähnlicher Weise kann die Molekulargewichtsverteilung der aufgefropften Polymerketten eingestellt werden. Durch Lenkung der Zahl, Länge und Längenverteilung aufgefropfter Ketten kann der von einem gegebenen Pfropfmittel hervorgerufene Effekt modifiziert werden.

Es hat sich gezeigt, daß eine Bestrahlung des modifizierungsmittelbehandelten geformten Substrates in Gegenwart von Luft oder Feuchtigkeit gelegentlich einen gewissen Abbau verursachen kann; solche nachteilige Effekte können vermieden werden, indem man während der Bestrahlung um den Körper herum mit einer Atmosphäre aus inertem Gas arbeitet. Eine zufriedenstellendere und einfachere Möglichkeit besteht darin, die Probe in ein Material einzuhüllen, das im wesentlichen luft- und wasserundurchlässig ist, und auf diese Weise den Anteil der Luft oder Feuchtigkeit zu verringern, mit denen die Probe in Kontakt kommt. Ein vollständiger Sauerstoffausschluß ist nicht erforderlich, wenngleich er auch bei Verwendung eines Vinylmonomeren zum Pfropfwirkungsgrad beitragen kann. In einigen Beispielen werden die Proben in Polyäthylfolie eingehüllt, auch Aluminiumfolie ist zufriedenstellend. Die Natur eines solchen Einhüllmaterials ist nicht kritisch, wenn es im wesentlichen luft- und feuchtigkeitsundurchlässig ist und wenn es von der Strahlung leicht durchdrungen wird.

Im Rahmen der Erfindung kann man auch der zu bestrahlenden Kombination Stoffe hinzufügen, die eine Schutz- oder Antioxydationswirkung ausüben und den Abbau von Modifizierungsmittel und bzw. oder Substrat durch Strahlung verhindern. Verbindungen dieser Art sind Cystein, Kohlenstoff, Polyäthylenglykole u. dgl. Im Rahmen der Erfindung kann man der zu bestrahlenden Kombination auch Stoffe hinzufügen, die Strahlung absorbieren und die auf diese Weise absorbierte Energie auf das Modifizierungsmittel und bzw. oder das organische polymere Material übertragen, wodurch die Bindung gefördert und der Ausnutzungsgrad der Strahlung gefördert werden. Verbindungen mit dieser Eigenschaft haben mit der Ausnahme eine gewisse Ähnlichkeit mit den phototechnischen Sensibilisierungsmitteln, daß in diesem Fall wertvolle Stoffe energiereiche Strahlung absorbieren und die Energie in einem niedrigeren oder verwendbaren Bereich emittieren. Fluoreszenzschirme, die Calciumwolframat, Zinksulfid oder metallisches Blei od. dgl. enthalten, sind für diesen Zweck geeignet. Die Phosphorstoffe können in Form von Platten verwendet werden, die das zu behandelnde Gut berühren, oder dem Modifizierungsmittel einverleibt oder sogar auf das zu modifizierende organische polymere Material aufgetragen oder in demselben dispergiert werden.

Die Bestrahlung kann in einem breiten Temperaturbereich erfolgen. Eine niedrige Temperatur verringert dabei die Neigung zur Oxydation. Da die Absorption

von Teilchenstrahlung häufig zu einer Temperaturerhöhung im Bereich von etwa 2°C/Mrad absorbierte Strahlung führt, wenn man mit hoher Röhrenstromstärke arbeitet, so daß die Strahlungsabsorption innerhalb kurzer Zeit vollständig ist, ist es gewöhnlich ratsam, die erzeugte Wärme abzuführen und damit eine Schädigung der Probe zu verhindern. Für diesen Zweck eignet sich sehr gut die Aufrechterhaltung einer niedrigen Temperatur mit Trockeneis. Im allgemeinen fördert eine Bestrahlung bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit, mit der die Bindung erfolgt, und damit einen höheren Durchsatz bei gegebener Apparatur und konstanter Strahlungsdosierung. Man kann bei Temperaturen im Bereich von -80°C oder darunter und andererseits bis zum Schmelzpunkt des Polymersubstrates arbeiten. Eine wirksamere Pfropfung wird oft erhalten, wenn die Bestrahlungstemperaturen im Bereich von 100 bis 160°C liegen.

Im allgemeinen werden zur Erzielung einer maximal aufgefropften Gewichtsmenge Modifizierungsmittel mit einer gegebenen Dosis die organischen Verbindungen dem Substrat als Flüssigkeiten oder Lösungen zugeführt, wobei die Lösungen eine verhältnismäßig hohe Konzentration haben. Eine solche Arbeitsweise ergibt die besten Bedingungen für den Beschuß der organischen Verbindung durch das energiereiche Teilchen. Zeitweise hat die Konzentration der organischen Verbindung auf dem Substrat einen merklichen Einfluß auf die End Eigenschaften.

Der Plexusfaden kann vor der Behandlung warm- oder kaltgereckt werden. Er kann Zusatzmittel, wie Pigmente, Antioxydationsmittel, Füllstoffe, Polymerisationskatalysatoren u. dgl. enthalten. Nach der Bestrahlung kann eine Nachbehandlung des Produktes erfolgen. Häufig tritt an der Oberfläche ein gewisser Abbau auf, der sich leicht durch Waschen in einem Waschmittel entfernen läßt. Bei anderen Nachbehandlungen kann der Gegenstand gefärbt, gebleicht, warm- oder kaltgereckt, chemisch umgesetzt, mit Gleitmittel-, Schlichte- oder dergleichen Überzügen versehen oder anderen ähnlichen Behandlungen unterworfen werden.

Die Pfropfbehandlung ist oben als absatzweise Behandlung beschrieben, sie kann aber auch kontinuierlich als ergänzende, vorzugsweise gesonderte Behandlung zum Entspannungsspinnen durchgeführt werden.

### Beispiel 1

13 Teile Linearpolyäthylen (Schmelzindex 0,5) und 87 Teile Methylenchlorid werden in einen Autoklav eingegeben und unter Rühren 4 Stunden auf 190 bis 195°C erhitzt, wobei der autogene Druck etwa 35 at beträgt. Nach der Erhitzungs-Lösungs-Stufe wird ein am Autoklavboden vorgesehenes Schieberventil geöffnet und die Lösung durch eine Austrittsöffnung von 2,184 mm Durchmesser und 2,184 mm Länge entspannungsgesponnen. Das Produkt ist ein Plexusfaden, der sich durch eine Anzahl von Fibrillen kennzeichnet, welche in regellosen Längs- und Querabständen im gesamten Fadenstrang zusammentreten und sich wieder trennen und dabei ein dreidimensionales einheitliches Netzwerk oder Gespinnst bilden, dessen gesamte Elemente eine Einheit miteinander bilden. Dieses Produkt ähnelt somit sehr nahe einem Stapelgarn ohne lose Faserenden.

Ein Anteil des Garns der beim Spinnen erhaltenen Form wird beim Durchlaufen eines auf 130 bis 133°C erhitzten Äthylenglykolbades 3fach gereckt. Aus dem

ungereckten Garn (Titer 700 bis 1100 den) und dem gereckten Garn (Titer 200 bis 300 den) werden Gewebe hergestellt.

Teile dieser Gewebe werden gemäß Tabelle I behandelt, indem man sie 2 Stunden bei Raumtemperatur in Acrylsäurelösung trinkt, im noch von der Behandlungslösung nassen Zustand in Polyäthylenbeutel einschließt und unter Verwendung von 2-MeV-Elektronen einer Strahlungsdosis von 2 Mrad aussetzt. Nach der Bestrahlung werden die Gewebe zweimal auf einem Dampfbad in Methanol gewaschen, dann in destilliertem Wasser bei 70°C gespült und hierauf 40 Minuten in einer 2%igen Natriumcarbonatlösung bei 70°C behandelt. Durch die Natriumcarbonatbehandlung bildet sich das Natriumsalz der aufgefropften Acrylsäure. Durch Spülen in Wasser bei 70°C wird überschüssiges Natriumcarbonat entfernt. Die Gewichtszunahme jeder Probe ist in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I

| Probe | Gewebe    | Behandlungslösung   | Gewichtszunahme % |
|-------|-----------|---|-------------------|
| A     | ungereckt | 20%ige Acrylsäure in Heptan   | 24,5              |
| B     | gereckt   | 20%ige Acrylsäure in Heptan   | 17,2              |
| C     | gereckt   | 30%ige Acrylsäure in Heptan   | 32,8              |
| D     | ungereckt | 20%ige Acrylsäure in Wasser, 0,1% des Natriumsalzes des Laurylalkoholsulfates | 5,6               |

Prüfungen der Probe C ergeben eine hohe Beständigkeit gegen Lochdurchschmelzen. Zum Beispiel läßt sich eine angezündete Zigarette nicht durch das Gewebe drücken, auch ist das Gewebe nach dem Abkühlen noch biegsam. Ein Gewebe aus nichtmodifiziertem Polyäthylen schmilzt dagegen sofort. Der natriumacrylatgefropfte Plexusfaden bricht nicht, wenn er unter beträchtlicher Spannung direkt über eine angezündete Zigarette gehalten wird, während ein nichtmodifizierter Faden bei den gleichen Bedingungen sofort reißt. Das modifizierte Gewebe hat eine bessere Färbbarkeit, einen besseren Griff und eine bessere Trocken- und Naßknittererholung.

### Beispiel 2

Es wird ein zweiter Fadenposten wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei man wie oben von einer 13%igen Lösung von Linearpolyäthylen (Schmelzindex 0,5) ausgeht. Wenn das Polymere gelöst ist, wird der Autoklavdruck unter Verwendung von Flaschenstickstoff auf 46 at erhöht. Der Faden wird wie oben entspannungsgesponnen, wobei man jedoch vor dem Auspressen die Lösung durch eine Reihe von Netzen aus rostfreiem Stahl filtriert. Der Faden hat eine Festigkeit von etwa 1,3 g/den.

Etwa 20 g der in der oben beschriebenen Weise hergestellten ungereckten Fadenmasse werden in einen 3,8-l-Polyäthylenbeutel eingebracht, der 400 cm<sup>3</sup> einer 8%igen Lösung von Acrylsäure in Heptan enthält. Die Masse wird 2 Stunden bei Raumtemperatur getränkt, worauf man den Lösung und Fäden enthal-



tenden Beutel in zwei Durchgängen (von jeder Seite einmal) einer Gesamtstrahlungsdosis von 2 Mrad ausgesetzt.

Der bestrahlte Faden wird in kaltem Methanol und dann heißem Methanol gewaschen und darauf in destilliertem Wasser von 70°C gespült. Der gepfropfte Faden wird 40 Minuten in 5%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung auf 70°C erhitzt und dann zweimal in heißem destilliertem Wasser gespült, um überschüssiges Natriumcarbonat zu entfernen. Der Faden wird nun getrocknet; die Gewichtszunahme, die auf aufgepfropftem Natriumacrylat beruht, beträgt 58,5%.

Der gepfropfte Plexusfaden wird in Stücke von ungefähr 6 1/2 mm Länge geschnitten, die man ohne Verwendung von Dispergier- oder Dickungsmitteln in einem Waring-Mischer kurz mit genügend destilliertem Wasser verrührt, um eine 1%ige Suspension zu bilden. Man setzt eine gleiche Gewichtsmenge Kraftzellstoffbrei zu und dispergiert dieselbe in dem Wasser. Dann wird die Dispersion so verdünnt, daß man eine Suspension mit einem Fasergesamtgehalt von 0,25 Gewichtsprozent erhält, und ein Papier gebildet, indem man den Eintrag zur Gewinnung eines handgeschöpften Blattes auf einem 100-Maschen-Sieb abscheidet. Das Blatt wird vom Sieb abgenommen und bei 110°C getrocknet, wobei man es schrumpfen läßt. Die Probe wird dann in einer Presse 1 Minute bei 150°C und 42 kg/cm<sup>2</sup> kalandert. Die Proben werden geprüft; die Ergebnisse sind in der Tabelle II mit solchen verglichen, die man mit einem aus Kraftzellstoff hergestellten Kontrollblatt erhält.

Tabelle II

|   | Erfindungs-<br>gemäß | Kontroll-<br>probe |
|---|----------------------|--------------------|
| Zusammensetzung, Teile  |                      |                    |
| Polyäthylenfaser .....  | 50                   | 0                  |
| Kraftzellstoff .....  | 50                   | 100                |
| Zugfestigkeit <sup>1)</sup> , g/cm/g/m <sup>2</sup> ..                      | 70,5                 | 67,8               |
| Frag-Energie <sup>2)</sup> , kg/m .....                                     | 0,360                | 0,085              |
| Wasserdampfdurchlässigkeit <sup>3)</sup> , g/m <sup>2</sup> /24 Stunden ... | 5,0                  | 890                |
| Abriebfestigkeit, Zyklen <sup>4)</sup> ...                                  | 120 000              | 590                |
| M. I. T.-Falzfestigkeit, Zyklen <sup>5)</sup> .....                         | 421 000              | 1600               |

<sup>1)</sup> Bestimmt auf einem Instron-Zugfestigkeitsprüfer.

<sup>2)</sup> Bestimmt auf dem Frag-Prüfgerät (der Testing Machine Co., N. Y., N. Y., V. St. A.).

<sup>3)</sup> Bestimmt unter Verwendung eines Thwing-Vapometer-Bechers.

<sup>4)</sup> Nach der Tabor-Abriebprüfung.

<sup>5)</sup> Nach TAPPI-Norm T-423-M-50.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die gepfropften Polyäthylenfäden bei Zusatz zu Kraftzellstoff zu einem Papier führen, das fester als zu 100% aus Kraftzellstoff bestehendes Papier ist, eine sehr verbesserte Energieabsorption (Frag-Energie, ein Maß für die Festigkeit gegen Bersten, wenn ein schwere Körper enthaltender Beutel auf den Boden fallengelassen wird) hat und außerdem eine hohe Undurchlässigkeit für Wasserdampf aufweist, abriebfest ist und einem wiederholten Falzen widersteht.

In diesem Beispiel beträgt die Natriumacrylaufpfropfung auf den Polyäthylenfaden 60%, aber man kann auch mit anderen Mengen arbeiten. Zum Bei-

spiel erhält man bei 10 bis 120% oder mehr Aufpfropfung eine erwünschte Modifizierung. Man kann auch andere Ionen zur Bildung des Salzes der Acrylsäureaufpfropfung verwenden, wobei jedoch das Natriumion bevorzugt wird.

Es gibt viele andere ungesättigte organische Säuren, die sich für die Modifizierung von Fäden aus Additionspolymeren zur Verbesserung deren Wertes, z. B. für die Papierherstellung eignen. So sind die ungesättigten Monocarbonsäuren, wie Acryl- und Methacrylsäure, geeignet; für einige Zwecke können bifunktionelle Säuren, wie Malein-, Fumarsäure u. dgl., Verwendung finden, wenngleich auch nichthomopolymerisierbare Säuren eine sehr starke Strahlungsdosis erfordern können. Außerdem sind für Sonderzwecke Styrolsulfonsäure, Äthylensulfonsäure u. dgl. geeignet. Es kann manchmal erwünscht sein, die Säure in Form des vorgebildeten Salzes, z. B. als Natriumacrylat, Natriumstyrolsulfonat usw., aufzupfropfen.

## Beispiel 3

Der in dem obigen Beispiel erhaltene bestrahlungsgepfropfte Polyäthyl-Plexusfaden wird in Stücke von 6,4 mm Länge geschnitten, in weichem Wasser auf eine Konsistenz von 0,5% angeschlämmt und anschließend in einem Waring-Mischer bei einem Feststoffgehalt von 1% ohne Verwendung eines Waschmittels 2 Minuten geschlagen. Es wird unter Verwendung der Polyäthyl-Plexusfäden allein auf einem 100-Maschen-Sieb von 20,3 · 20,3 cm Größe ein Blatt handgeschöpft. Das nasse handgeschöpfte Blatt wird von dem Sieb abgenommen, in einem Ofen bei 110°C getrocknet und anschließend 60 Sekunden bei 150°C und 4,2 kg/cm<sup>2</sup> gepreßt. Das Blatt hat ein Quadratmetergewicht von 79,7 g/m<sup>2</sup>, eine Zugfestigkeit von 73,2 g/cm/g/m<sup>2</sup> (im nassen Zustand 27 g/cm/g/m<sup>2</sup>) und eine Weiterreißfestigkeit (tongue tear strength) von 1,34 g/g/m<sup>2</sup>. Dieses Blatt ist in Tabelle III mit einem Kontrollblatt aus Kraftzellstoff verglichen.

Tabelle III

|  | Erfindungs-<br>gemäß | Kontroll-<br>probe |
|--|----------------------|--------------------|
| Frag-Energie, kg/m .....   | 0,94                 | 0,08               |
| Wasserdampfdurchlässigkeit, g/m <sup>2</sup> /24 Stunden .....             | 5                    | 700                |
| Wasser-Festigkeit, Zeit in Sekunden bis zur Durchdringung durch Wasser ... | 1200                 | 2                  |

## Beispiel 4

Eine 0,98-g-Probe eines gemäß Beispiel 2 hergestellten, entspannungsgesponnenen Fadens aus Linearpolyäthylens wird über Nacht in einer Lösung von 4 cm<sup>3</sup> Acrylsäure und 36 cm<sup>3</sup> Heptan getränkt und, während er sich noch in der Lösung befindet, unter Verwendung eines Elektronenbeschleunigers nach van de Graaff einer Strahlungsdosis von 2 Mrad ausgesetzt. Die Probe wird hierauf in Methanol und dann 45 Minuten bei 85°C in einer 2%igen Natriumcarbonatlösung gewaschen und hierauf gespült und getrocknet. Die Gewichtszunahme beträgt 107%. Wenn eine Probe schmelzgesponnenes, ungerecktes Linearpolyäthylens bei gleichartigen Bedingungen

behandelt wird, beträgt die Gewichtszunahme nur 7%.

#### Beispiel 5

Eine Probe entspannungsgesponnener Fäden aus Polyäthylen wird über Nacht in 13 cm<sup>3</sup> destilliertem N-Vinylpyrrolidon und 28 cm<sup>3</sup> Methanol getränkt und dann wie im Beispiel 4 bestrahlt. Die Probe wird 45 Minuten in destilliertem Wasser bei 85°C gewaschen und gespült. Nach dem Trocknen beträgt die Gewichts-  
zunahme 16,8%, bei einem in gleichartiger Weise behandelten, schmelzgesponnenen Linearpolyäthylen dagegen 0,5%.

Der gepfropfte Plexusfaden färbt sich rasch und tief an, während die schmelzgesponnene Kontrollprobe fast unfärbbar ist.

#### Beispiel 6

Entspannungsgesponnene Fäden aus Polyäthylen werden über Nacht in 20 cm<sup>3</sup> Acrylnitril und 20 cm<sup>3</sup> Heptan getränkt und wie im Beispiel 4 bestrahlt. Die Probe wird auf einem Dampfbad in Methanol und Dimethylformamid gewaschen, in Wasser gespült und getrocknet. Die Gewichts-  
zunahme beträgt bei den entspannungsgesponnenen Plexusfäden 23,7%, bei schmelzgesponnenem Material dagegen 3,8%.

Die gepfropften Plexusfäden haben eine im Vergleich mit einer schmelzgesponnenen Kontrollprobe und mit dem ungepfropften, entspannungsgesponnenen Polyäthylen verbesserte Witterungsbeständigkeit.

#### Beispiel 7

Entspannungsgesponnene Fäden aus Polyäthylen werden über Nacht in 20 cm<sup>3</sup> destilliertem Methylmethacrylat und 20 cm<sup>3</sup> Heptan getränkt und wie im Beispiel 4 bestrahlt. Die Probe wird in heißem Methanol und in heißem Methyläthylketon gewaschen. Die durch Aufpfropfung erreichte Gewichts-  
zunahme beträgt 50% im Vergleich mit 17% für ein schmelzgesponnenes Polyäthylengarn.

#### Beispiel 8

Entspannungsgesponnene Fäden aus Polyäthylenprobe werden über Nacht in 20 cm<sup>3</sup> destilliertem Styrol und 20 cm<sup>3</sup> Heptan getränkt und einer Strahlungsdosis von 2 Mrad ausgesetzt. Die Probe wird in Benzol bei 60°C gewaschen und getrocknet. Die Gewichts-  
zunahme beträgt 60,9% im Vergleich mit 13% bei einer schmelzgesponnenen Probe.

#### Beispiel 9

30 g isotaktisches Polypropylen (Schmelzindex 0,8) werden neben 120 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid in einen 300-cm<sup>3</sup>-Autoklav eingegeben. Der Autoklav wird verschlossen und das Gemisch auf 185°C erhitzt, wobei sich das Polymere löst. Die Lösung wird dann bei autogenem Druck durch eine Spinddüse von 0,711 mm Durchmesser und 0,584 mm Länge entspannungsgesponnen. Dabei wird ein plexusfadenartiges Garn erhalten, dessen Gesamtiter (ungereckt) 230 bis 330 den beträgt.

11 g der entspannungsgesponnenen Polypropylenplexusfäden werden 2 Stunden in einer Lösung von 24 cm<sup>3</sup> Acrylsäure und 276 cm<sup>3</sup> Heptan getränkt und

dann einer Strahlungsdosis von 2 Mrad ausgesetzt. Nach aufeinanderfolgendem Waschen in Methanol, 2%iger Natriumcarbonatlösung (45 Minuten bei 85°C) und Spülen beträgt die Gewichts-  
zunahme 54,5%.  
5 Eine Probe schmelzgesponnenes Material, die unter gleichartigen Bedingungen behandelt wird, ergibt eine Gewichts-  
zunahme von nur 8,4%.

#### Beispiel 10

10 g entspannungsgesponnene, mit Natriumacrylat modifizierte Fäden aus Polypropylen nach Beispiel 9 werden in Stücke von 6,4 mm Länge geschnitten, die man in einem Valley-Holländer zusammen mit 40 g Kraftzellstoffbrei auf einen Mahlungsgrad nach Schopper—Riegler von 350 schlägt. Aus dieser Aufschlämmung werden in einem Blattformkasten papierartige Vliesstoffe hergestellt, indem man 593 cm<sup>3</sup> der Aufschlämmung mit 1 l Wasser in den Kasten gießt und Vakuum anlegt. Das Blatt wird dann getauscht und ohne Spannung in einem Ofen getrocknet. Die Papiere werden 1½ Minuten bei 150°C und 5,6 kg/cm<sup>2</sup> gepreßt.

Die Eigenschaften der erhaltenen papierartigen Vliesstoffe sind in Tabelle IV mit denjenigen des Kraftzellstoffpapiers nach Beispiel 2 verglichen.

Tabelle IV

|  | Erfindungs-<br>gemäß | Kontroll-<br>probe |
|--|----------------------|--------------------|
| Zusammensetzung, Teile   |                      |                    |
| gepfropftes Polypropylen ..  | 20                   | 0                  |
| Kraftzellstoff .....   | 80                   | 100                |
| Zugfestigkeit, trocken,<br>g/cm <sup>2</sup> /g/m <sup>2</sup> ..... | 59,4                 | 67,9               |
| Wasserdampfdurchlässigkeit,<br>g/m <sup>2</sup> /24 Stunden .....    | 27                   | 890                |

Außerdem hat das erfindungsgemäße Papier eine höhere Beständigkeit gegen Bersten unter Stoßbeanspruchung, gegen Falzen und Abrieb.

Während die erfindungsgemäß bestrahlungsgepfropften Plexusfäden in den Beispielen 1, 2 und 9 an Hand von Kohlenwasserstoffpolymeren, wie Polyäthylen und Polypropylen, erläutert sind, kann man entsprechende Gebilde auch aus anderen Kohlenwasserstoffpolymeren erhalten, wie Polyisobutyläthylen, Äthylenmischpolymeren wie Alkenen, Vinylacetat usw.; Vinylpolymeren, mit Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyacrylnitril, Mischpolymeren des Acrylnitrils (insbesondere solchen, die unter Verwendung von Monomeren mit einem Acrylnitrilgehalt von mehr als etwa 85% hergestellt sind) u. dgl.; Polytetramethylbutadien; Polyamiden, wie Polyhexamethylenadipamid, methoxymethyliertes Polyhexamethylenadipamid, Polytetramethylenadipamid, Polycaprolactam usw.; Polyester, wie Polyäthylenterephthalat; Polycarbonaten; Polyurethanen (vgl. USA.-Patentschriften 2 731 445 und 2 731 446); Polyäthern, wie Polyformaldehyd usw.; Polyharnstoffen, Polyalkylsulfonen usw.

Außer den oben erläuterten Polymeren und Mischpolymeren eignen sich zur Herstellung der Plexusfäden, denen erfindungsgemäß ein Modifizierungsmittel aufgefropft werden kann, auch Pfropf- und Blockmischpolymere.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Modifizieren eines garnartigen Stranges von der Form eines dreidimensionalen, faserartigen, zusammenhängenden, aus einem Stück bestehenden Netzwerkes aus einem faserbildenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Bestrahlen des garnartigen Stranges mit ionisierender Strahlung in Berührung mit einem organischen Modifizierungsmittel eine chemische Bindung zwischen den beiden Komponenten herbeiführt. 5 10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen garnartigen Strang aus einem Additionspolymeren verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen garnartigen Strang aus linearem Polyäthylen verwendet. 15

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Modifizierungsmittel eine organische Säure verwendet. 20

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Modifizierungsmittel Acrylsäure verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Modifizierungsmittel Methacrylsäure verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Modifizierungsmittel eine nicht polymerisierbare organische Verbindung verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das organische Modifizierungsmittel vor der Bestrahlung in den garnartigen Strang hineindiffundieren läßt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestrahlung durchführt, während sich das organische Modifizierungsmittel auf der Oberfläche des garnartigen Stranges befindet.